

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年2月8日 (08.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/09973 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05053
- (22) 国際出願日: 2000年7月28日 (28.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/214814 1999年7月29日 (29.07.1999) JP
特願平11/334957 1999年11月25日 (25.11.1999) JP
特願平11/334958 1999年11月25日 (25.11.1999) JP
特願平11/334959 1999年11月25日 (25.11.1999) JP
特願2000/126566 2000年4月26日 (26.04.2000) JP
特願2000/128240 2000年4月27日 (27.04.2000) JP
特願2000/128241 2000年4月27日 (27.04.2000) JP
特願2000/128242 2000年4月27日 (27.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月正珠 (OTSUKI, Masashi) [JP/JP]. 遠藤茂樹 (ENDO, Shigeki) [JP/JP]. 荻野隆夫 (OGINO, Takao) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary cell comprising a nonaqueous electrolyte which comprises a lithium ion and a phosphazene derivative having a flash point of 100°C or more (first embodiment), which comprises a supporting electrolyte, an organic solvent and a phosphazene derivative, the electrolyte having a potential window of a range wider than that of the phosphazene derivative (a lower limit value of +0.5 V or lower, a higher limit value of +4.5 V or more) (second embodiment), which comprises a supporting electrolyte and a solution of a lithium salt (0.5 mol/l) having a conductivity of 2.0 mS/cm or more (third embodiment), or which comprises a supporting electrolyte and a phosphazene having a relative permittivity of 15 or more at 25°C and a viscosity of 20 mPa/s (20 cP) or less (fourth embodiment). The nonaqueous electrolyte secondary cell is free from the danger of firing, explosion in the case of short circuit, or the like, has long term stability and safety, has a low internal resistance, and is excellent in various properties such as discharging characteristics at a low temperature, self-extinguishing property, flame retardancy, high voltage and high discharge capacity; and further is easy to manufacture.

[続葉有]

WO 01/09973 A1



(57) 要約:

本発明は、引火・短絡時の破裂・発火等の危険がなく、長期安定性・安全性を維持し、内部抵抗が低く、低温放電特性、自己消火性乃至難燃性、高電圧・高放電容量等の諸特性に優れ、製造容易な非水電解液電池を提供するものである。本発明の非水電解液電池の非水電解質としては、リチウムイオン及び100℃以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含む第1の形態、支持塩、有機溶媒及びホスファゼン誘導体を含み、かつ、ホスファゼンの電位窓(下限値+0.5V以下、上限値+4.5V以上)の範囲よりも前記有機溶媒の電位窓のほうが広いものを用いる第2の形態、支持塩及びリチウム塩溶解液(0.5mol/l)の導電率が2.0mS/cm以上のものを用いる第3の形態、支持塩及び25℃における非誘電率が15以上であり、かつ粘度が20mPa/s(20cP)以下であるホスファゼンを含む第4の形態がある。

明 細 書

非水電解液二次電池

技術分野

本発明は、安全性が必要とされる各種の分野において好適に用いられる非水電解液二次電池に関する。

背景技術

従来から、特にパソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池として、ニッケル-カドミウム電池が主に使用されてきた。近年では、このニッケル-カドミウム電池に代替するものとして、電圧・エネルギー密度が高く自己放電性に優れる非水電解液二次電池が特に注目されており、種々の開発が行われ、一部は商品化されている。ノート型パソコンや携帯電話等は、現在その半数以上がこの非水電解液二次電池によって駆動している。

前記非水電解液二次電池においては、負極の材料として、カーボンが多用されており、電解液として、該負極の表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として各種有機溶媒が使用されている。また、特にカメラ用の非水電解液二次電池においては、前記負極の材料として、アルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金）等が用いられており、前記電解液として、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

しかしながら、前記非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性において以下のように問題がある。

即ち、前記非水電解液二次電池における負極の材料として用いられるアルカ

リ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全であるために水分が侵入した際等には、該負極の材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題である。また、前記リチウム金属等は低融点（約 170°C ）であるため、短絡時等到大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題である。更に、電池の発熱につれ前記電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題である。

これらの問題を解決する目的で、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する安全機構を設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

ところが、この場合、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しないときには過大電流による発熱が大きくなり、発火等の危険があるという問題がある。

そこで、近時、安全弁等による安全機構を設けることなく、前記電解液の気化・分解や発火等の危険性がなく根本的に高い安全性を有すると共に従来における非水電解液二次電池と同等の優れた安定性を有し、耐劣化性にも優れ、かつ電気化学的安定性にも優れる非水電解液二次電池の開発が要求されている。

本発明の第1の目的は、引火の危険性がなく、短絡時に破裂・発火等の危険性もなく、安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、非水電解液の低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成した非水電解液電池を提供することにある。

本発明の第2の目的は、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、耐劣化性、自己消火性乃至難燃性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供する

ことにある。

本発明の第3の目的は、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、内部抵抗が低く、低温放電特性に優れる非水電解液二次電池を提供することにある。

本発明の第4の目的は、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性、低温放電特性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより、長期安定性に優れ、容易に製造可能な非水電解液二次電池を提供することにある。

発明の開示

前記第1の目的を達成するための本発明の非水電解液電池の第一の形態は、リチウムイオン及び100℃以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極とを有する。

前記第2の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第二の形態は、支持塩、有機溶媒及びホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極とを有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、かつ前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲である。

前記第3の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第三の形態は、支持塩及びリチウム塩溶解液(0.5mol/l)の導電率が2.0mS/cm以上であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極とを有する。

前記第4の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第四の形態は、支持塩及び25℃における比誘電率が15以上であり、かつ粘度が20 mPa・s (20 cP) 以下であるホスファゼン誘導体を含む非水電解液と、正極と、負極とを有する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを少なくとも有してなる。

[正極]

前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができ、例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状、等が挙げられる。

[負極]

前記負極の材料としては、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、リチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、アルミニウム、インジウム、鉛又は亜鉛等とリチウムとの合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料、などが好適に挙げられる。これらの中でも、安全性がより高い点で

、黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

[非水電解液]

前記非水電解液は、支持塩、ホスファゼン誘導体及び有機溶媒を少なくとも含有する。

—支持塩—

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源等が好ましく、該リチウムイオンのイオン源としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記支持塩の配合量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1kgに対し、0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。

前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。一方、1モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

—ホスファゼン誘導体—

前記第1の形態において、前記非水電解液に前記ホスファゼン誘導体を含有させる理由としては、以下の通りである。

即ち、従来より前記非水電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液の場合、前記負極の材料（リチウムを含む材料）が低融点（

リチウム金属の融点＝約 170°C ）であることから、短絡時等到大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解して、ガスが発生したり、発生したガスにより電池の破裂・発火が起こり、引火して電解液表面に燃え広がる危険性が高いという問題があった。例えば、無機化合物を正極、リチウム金属を負極、非プロトン性有機溶媒等の有機溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を電解液として単三型の筒形電池を作製し、この電池の両極を外部短絡させた場合には、 150°C 以上の発熱が生じて、電池の破裂・発火が起こり引火して電解液表面に燃え広がることがあった。ところが、前記非水電解液が前記ホスファゼン誘導体を含有すると、比較的低温において、電解液の気化・分解によるガスの発生や、発生したガスによる電池の破裂・発火が抑制されるため、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となり、該電解液が前記非プロトン性有機溶媒を含んでいても、非プロトン性有機溶媒は該ホスファゼン誘導体と共存するため、燃焼し難くなり、破裂、発火、引火を抑制することが可能となるからである。

また、従来より、ポリホスファゼン（メトキシエトキシエトキシポリホスファゼンやオリゴエチレンオキシポリホスファゼンなどの固体ホスファゼン）を固体電解質として用いる全固体電池が知られているが、前記全固体電池の技術においては、難燃効果は非常に期待できるものの、イオン導電性が通常の液状電解質を用いた電池に比較して $1/1000 \sim 1/10000$ とかなり低いいため、電池の用途が限られた低放電電流における使用にのみ限定され、優れたサイクル特性の達成は困難である。ところが、この場合にも、前記ホスファゼン誘導体は常温で液状であるため、該ホスファゼン誘導体を用いると、通常の液状電解質を用いた電池と同等の優れた導電性・サイクル特性を達成することができるからである。

前記第2から第4の形態において、前記非水電解液が前記ホスファゼン誘導体を含有させる理由としては、以下の通りである。

即ち、従来の非水電解液二次電池における非水電解液においては、短絡時等

に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガスにより電池が破裂・発火する危険が高い。前記非水電解液にホスファゼン誘導体が添加されていると、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス等の作用によって、前記非水電解液が優れた自己消火性乃至難燃性を発現し、前記危険が低減されるからである。

— 引火点 —

前記第1の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の引火点が、 100°C 以上であることが必要であり、 150°C 以上であるのが好ましく、 180°C 以上であるのがより好ましい。

前記ホスファゼン誘導体が、 100°C 以上に引火点を有していると、前記発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

なお、前記引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいう。前記引火点は、空気と可燃性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものであり、本発明においては、以下のミニフラッシュ法により測定した値を用いた。即ち、密閉したカップ方式で、4 mlの小さな測定チャンバー、加熱カップ、フレイム、イグニッション部、及び、自動フレイム感知システムを備えた装置（自動引火測定器）（MINIFLASH、GRABNER INSTRUMENTS社製）を用意し、測定する試料1 mlを加熱カップに入れ、カバーをし、カバー上部から加熱カップを加熱開始した。以降、一定間隔で試料温度を上昇させ、カップ内の蒸気と空気混合物へ一定温度間隔でイグニッションさせ、引火を検知した。引火が検知された時の温度を引火点と認定した。

前記第2から第4の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の引火点が、発火の抑制等の点から、 100°C 以上であるのが好ましく、 150°C 以上であるのがより好ましい。

— 電位窓 —

前記第2の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、所定範囲であり、前記有機溶媒の電位窓より広い範囲であることが必要である。なお、本発明の非水電解液二次電池において、前記電位窓とは、電気化学反応が起こらない電圧の範囲をいい、ここでは、参照電極として、 Li/Li^+ 対比の値を使用している。

前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における電位窓としては、下限値が+0.5V以下であり、上限値が+4.5V以上である範囲であることが必要であり、下限値が0V以下であり、上限値が+5V以上の範囲であることが好ましい。

前記電位窓の下限値が+0.5Vを超える場合、又は、前記電位窓の上限値が+4.5V未満となる場合には、電位窓が狭くなるため非水電解液二次電池の充電・放電に伴い、非水電解液自体が電気分解を起こし、非水電解液二次電池の寿命が短くなったり、発生するガスによって非水電解液二次電池が爆発する等の危険性が生ずることがあり、好ましくない。一方、前記電位窓の下限値及び上限値が前記数値範囲内にあれば、前記非水電解液は、充電・放電の際に印加される電位に対して安定であるため、長期に亘って安定で、長寿命、かつ、爆発等の危険性のない非水電解液二次電池とすることができる。

なお、本発明において前記電位窓の値は、サイクリックボルタンメトリー装置（ソーラトロン社製）を用いて測定して得られた値である。なお、該測定の条件は、作用電極：Pt、対電極：Pt、参照電極：Liメタル、支持塩：テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（アルドリッチ社製）（添加量：1mol/l）、走査電位：10mV/sec、である。

また、前記ホスファゼン誘導体の電位窓としては、その下限値が-0.5～0Vの範囲内にあるのがより好ましく、その上限値が+5V～+8.5Vの範囲内にあるのがより好ましい。なお、本発明においては、前記数値範囲内であ

れば、いかなる上限値といかなる下限値との組合せによる数値範囲の電位窓であっても構わない。

なお、前記ホスファゼン誘導体の電位窓の下限値及び上限値は、該ホスファゼン誘導体の分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有する場合には、正方向に向かって若干シフトするものの、電位的に特に問題はない。

— 導電率 —

前記第3の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の導電率が、 0.5 mS/cm 以上であることが必要とされ、 $4.0 \sim 15 \text{ mS/cm}$ が好ましい。

前記導電率が、 2.0 mS/cm 未満の場合には、電池として必要とされる十分な導電性を確保できないため、非水電解液二次電池の内部抵抗が大きくなり、充放電時の電位低下又は電位上昇が大きくなり好ましくない。一方、前記ホスファゼン誘導体の導電率が 2.0 mS/cm 以上の場合には、前記非水電解液の十分な導電性を確保できるため、非水電解液二次電池の内部抵抗を抑制し、充放電時の電位降下又は電位上昇を抑えることが可能となる。

なお、前記導電率は、下記の測定方法により測定して得られた値である。即ち非水電解液二次電池に、 5 mA の定電流を印加しながら、導電率計（商品名：CDM210型、ラジオメータートレーディング（株）製）を用いて、所定条件（温度： 25°C 、圧力：常圧、水分率： 10 ppm 以下）下で測定した。

なお、前記導電率は、理論的には、先ず非水電解液のコンダクタンス（ G_m ）を求め、これからケーブル抵抗（ R ）の影響を除いて、電解液そのもののコンダクタンス（ G ）を求め、得られた（ G ）と、既知のセル定数（ K ）から、導電率 $K = G \cdot K \text{ (S/cm)}$ を求めることができる。

前記非水電解液二次電池の内部抵抗（ Ω ）としては、 $0.1 \sim 0.3 \text{ (}\Omega\text{)}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.25 \text{ (}\Omega\text{)}$ がより好ましい。

なお、前記内部抵抗は、公知の測定方法、例えば下記内部抵抗の測定方法に

より得ることができる。即ち、非水電解液二次電池を作製し、充放電曲線を測定した際、充電停止 (Charge Rest) 又は放電停止 (Discharge Rest) に伴う電位のふれ幅を測定して得る。

---比誘電率---

前記第4の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率が、15以上であることが必要とされ、15~90が好ましく、30~90がより好ましい。

前記比誘電率が、15未満であると、前記リチウムイオンのイオン源となるリチウム塩が解離し難くなり、前記非水電解液中の自由イオンの数が少なくなるため、該非水電解液に十分な導電性を付与することができず、非水電解液二次電池の電池容量が小さくなってしまう。

なお、前記比誘電率は、インピーダンスアナライザー装置 (ファンクションジェネレーター、ソーラトロン社製) を用い、平行平板コンデンサー電極により、下記測定条件で測定して得られた値である。即ち、ステンレス製の容量3mlの平行平板コンデンサー電極ユニットを用い、非水電解液の容量が0mlの時、及び、非水電解液が3ml充填された時のコンデンサ容量 (それぞれ C_0 、 C) を求めた。ここで、 $\epsilon = \epsilon \cdot S / d$ 、 $C_0 = \epsilon_0 \cdot S / d$ であり、比誘電率は、 $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = C / C_0$ で求めることができる。

---含有量---

前記第1の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における含有量が、2.5体積%を超えるのが好ましく、2.5~90体積%がより好ましく、50~75体積%が更に好ましい。

前記含有量が、2.5体積%未満であると、電池の破裂、発火を抑制する効果が十分でなくなることがあり、90%を超えると、前記ホスファゼン誘導体を単独で用いた場合に近くなるため、非水電解質の粘度が増大し、リチウムイオン導電性が得難くなることがあり、また、氷点以下の低温で使用した場合に性

能不足となることがある。

前記第2及び第3の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における含有量が、自己消火性が十分に発現される点で、20体積%以上であるのが好ましく、また、難燃性が十分に発現される点で、30体積%以上であるのがより好ましい。前記含有量の上限值としては、特に制限はなく、100体積%であってもよい。

前記含有量が、20体積%未満であると、前記非水電解液に十分に自己消火性を発現させることができないことがあり、また、30体積%未満であると、前記非水電解液に十分な難燃性を発現させることができないことがある。前記ホスファゼン化合物の含有量については、その種類によって最適添加量があるが、一般的にはその添加量が多くなる程、難燃性の発現が強くなる傾向にある。

なお、「自己消火性」とは、下記自己消火性の評価方法において、着火した炎が25～100mmラインで消火し、かつ落下物にも着火が認められない状態となる性質をいい、「難燃性」とは、下記難燃性の評価方法において、着火した炎が25mmラインまで到達せず、かつ落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

前記自己消火性・難燃性は、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法に従い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定することにより、具体的にはUL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0mlの各種電解液を染み込ませ、127mm×12.7mmの試験片を作製し、その着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象を観察することにより、評価することができる。

前記第4の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における含有量が、100体積%であってよい。

通常は、比誘電率の高い溶媒は高粘度である場合が多いため、かかる溶媒を非水電解液に用いるには、低粘度の共溶媒を所定量含有させて、非水電解液を低粘度化する必要があるが、前記第4の形態において用いる前記ホスファゼン

誘導体は、比誘電率が高く、かつ低粘度であるため、特に低粘度化を目的として他の共溶媒を用いる必要がないからである。このため、前記第4の形態においては、ゼン気非水電解液の作製が容易であると共に、溶媒の層分離等が起こらないことから、長期に亘って安定した非水電解液二次電池の製造が可能となる。

— 粘度 —

前記第1の形態においては、前記非水電解液の25℃における粘度が、10 mPa·s (cP) 以下であるのが好ましい。

前記粘度が、10 mPa·s (cP) を超えると、前記リチウム塩の好適な移動度を確保することができないため、非水電解液の導電性が不十分となり、充放電の際に支障をきたすことがある。

なお、前記粘度は、粘度測定計 (R型粘度計 Model RE500-SL、東機産業 (株) 製) を用い、1 rpm、2 rpm、3 rpm、5 rpm、7 rpm、10 rpm、20 rpm、及び50 rpmの各回転速度で120秒間ずつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

前記第2及び第3の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の25℃における粘度が、前記非水電解液の低粘度化の点で、100 mPa·s (100 cP) 以下であるのが好ましく、20 mPa·s (20 cP) 以下であるのがより好ましい。

前記第4の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の25℃における粘度が、20 mPa·s (20 cP) 以下であることが必要とされ、10 mPa·s (10 cP) 以下であるのが好ましい。前記粘度が、前記数値範囲内であると、前記非水電解液に他の低粘度の共溶媒を併用しなくとも十分な導電性を付与し得る。このため、長期に亘って安定した非水電解液二次電池を容易に製造することが可能となる。

— 分子構造 —

前記第1から第4の形態において、前記ホスファゼン誘導体の分子構造としては、常温（25℃）において液体であれば特に制限はなく、前記非水電解液の導電性や目的等に応じて適宜選択することができる。

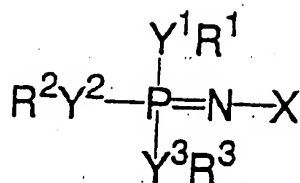
前記第1から第4の形態においては、前記ホスファゼン誘導体の分子構造として、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素が特に好ましい。

前記分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、前記ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、前記ホスファゼン誘導体の含有量が少なくても、より効果的に前記非水電解液に自己消火性乃至難燃性を発現させることができる。なお、ハロゲン元素を含む置換基を有する化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、前記第1から第4の形態における前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕促し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

前記第1から第4の形態において、前記ハロゲン元素の前記ホスファゼン誘導体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。前記含有量が、2重量%未満であると、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがあり、80重量%を超えると、粘度が高くなるため、これを非水電解液に添加した場合に、非水電解液の導電率が低下することがある。

前記第1から第4の形態において、前記ホスファゼン誘導体としては、下記一般式（1）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は下記一般式（2）で表される環状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

一般式（1）



但し、前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。

前記 R^1 、 R^2 及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はないが、前記一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、前記ハロゲン元素としては、例えば、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が特に好ましい。 $R^1 \sim R^3$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好ましく、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好ましい。

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、などが挙げられる。

前記アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、などが挙げられる。

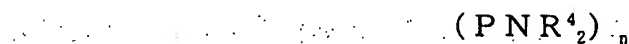
前記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、などが挙げられる。

これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

前記Xは、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及びイオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基であるのが好ましく、後述する一般式(3)で表される構造を有する有機基であるのがより好ましい。

前記Y¹、Y²及びY³で表される基としては、例えば、CH₂基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられる。これらの中でも、CH₂基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましい。Y¹、Y²及びY³が、硫黄、セレンの元素を含む場合、前記非水電解液の難燃性を格段に向上させることができる点で好ましい。Y¹~Y³は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

一般式(2)



但し、前記一般式(2)において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3~15を表す。

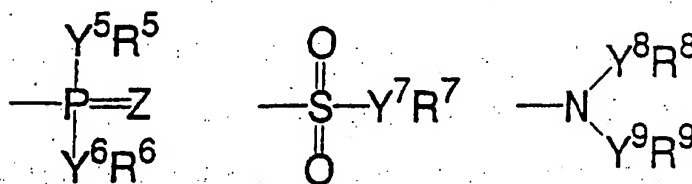
前記R⁴としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、目的に応じてこれらの中から適宜選択することができるが、前記一価の置換基としては、例えば、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらは互いに結合していてもよく、前記ハロゲン

元素としては、例えば、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、前記非水電解液を低粘度化させることができる点で、アルコキシ基が好ましい。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。

これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

一般式 (3)



有機基 (A) 有機基 (B) 有機基 (C)

但し、前記一般式 (3) において、 $R^5 \sim R^9$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $Y^5 \sim Y^9$ は、2 価の連結基、2 価の元素又は単結合を表し、 Z は 2 価の基又は 2 価の元素を表す。

前記 $R^5 \sim R^9$ としては、前記一般式 (1) における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素が好適に挙げられる。これらは、同一有機基内において、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^5 と R^6 とは、及び R^8 と R^9 とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

前記 $Y^5 \sim Y^9$ で表される基としては、前記一般式 (1) における $Y^1 \sim Y^3$ で述

べたのと同様の2価の連結基又は2価の基等が挙げられる。これらの中でも、硫黄やセレンの元素を含む基が、前記非水電解液の難燃性を格段に向上させることができる点で特に好ましい。これらは、同一有機基内において、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記Zとしては、例えば、 CH_2 基、CHR (Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基、等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含むのが好ましく、前記非水電解液の難燃性を格段に向上させることができる点で、硫黄、セレンの元素を含むのが特に好ましい。

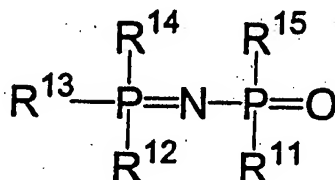
前記一般式(3)で表される有機基としては、前記第1の形態において特に効果的に耐引火性等を付与することができる点で、又は、前記第2から第4の形態において特に効果的に自己消火性乃至難燃性を付与することができる点で、有機基(A)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましく、また、前記非水電解液を小界面抵抗化させることができる点で、有機基(B)で表されるようなイオウを含む有機基が特に好ましい。

前記一般式(1)~(3)における、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ 、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ 及びZを適宜選択することにより、前記非水電解液における粘度、溶解性等を所望の範囲に調節することができ、また、前記非水電解液二次電池における電位窓を所望の範囲に制御することができる。例えば、前記一般式(2)において、 R^4 がプロポキシ基であるホスファゼン誘導体の場合、 25°C における粘度が $6.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (cP)であり、前記非水電解液として好適な溶媒となり得る。また、

この場合、リチウム塩の溶解性も、ホスファゼン誘導体 1 k g に対して約 0.5 モルまで可能であるため、該ホスファゼン誘導体は、一般の有機溶媒系電解液と比べて遜色なく、非常に良好なりチウムイオン導電性を発揮し得る。

前記第 4 の形態においては、前記ホスファゼン誘導体として、低粘度・高誘電率のものを用いる必要があることから、下記一般式 (4) で表されるホスファゼン誘導体がより好ましい。

一般式 (4)



ただし、前記一般式 (4) において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、炭素数 1～8 のアルコキシ基又はエーテル結合を含む基を表す。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、などが挙げられる。

前記エーテル結合を含む基としては、例えば、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基、などが挙げられる。

これらの中でも、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又は総てがエトキシ基であるのが好ましく、 R^{11} 及び R^{15} が電子吸引性基であり、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} が電子供与性基であるのがより好ましい。

前記一般式 (4) において、前記アルコキシ基又はエーテル結合を含む基中

の水素元素は、前述のハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

前記第1から第4の形態においては、これらの前記ホスファゼン誘導体を、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

—有機溶媒—

前記第1から第3の形態において、前記有機溶媒としては、安全性の点で、非プロトン性有機溶媒などが特に好ましい。なお、前記第4の形態において、必要に応じて該有機溶媒を適宜使用してもよい。

前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていると、該非プロトン性有機溶媒は前記負極の材料と反応することがないので、安全性が高く、また、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性が容易に達成される。

前記非プロトン性有機溶媒としては、前記第1及び第3の形態においては特に制限はなく、また、前記第2の形態においては前記ホスファゼン誘導体の電位窓よりも広い電位窓を有するものであれば特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられ、具体的には、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、等が好適に挙げられる。

これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、等が好ましく、前記環状のエステル化合物は比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で好ましく、前記鎖状のエステル化合物は低粘度であるため、前記非水電解液を低粘度化させることができる点で好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいが、2種以上を併用するのが好ましい。

――非プロトン性有機溶媒の粘度――

前記第1の形態においては、前記非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度が、5 mPa・s (cP) 以下であるのが好ましく、2.5 mPa・s (cP) 以下がより好ましい。前記粘度が5 mPa・s (cP) 以下であると、前記非水電解液の粘度を容易に低下させることができる点で好ましい。

前記第2及び第3の形態においては、前記非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、非水電解液の低粘度化の点で、10 mPa・s (10 cP) 以下が好ましく、更に前記第3の形態においては、5 mPa・s (5 cP) 以下がより好ましい。

――非プロトン性有機溶媒の含有量――

前記第1の形態において、前記非プロトン性有機溶媒の前記非水電解液における配合量としては、体積分率で、10～75%が好ましく、25～50%がより好ましい。

前記配合量が、10%に満たないと、前記非水電解液を低粘度化できないことがあり、75%を超えると、前記非水電解液の引火点が100℃未満となり、安全面で好ましくないことがある。

――非水電解液の好ましい態様――

前記第2及び第3の形態においては、前記非水電解液の中でも、自己消火性乃至難燃性の点で、ホスファゼン誘導体、LiPF₆及びエチレンカーボネートを含む場合が特に好ましい。

この場合、前記第1の形態においては、前述の記載にかかわらず、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における添加量が少量であっても、耐引火性効果に優れ、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における含有量が、2.5体積%を超えると該非水電解液は破裂・発火等を抑制する。

この場合、前記第2及び第3の形態においては、前述の記載にかかわらず、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における添加量が少量であっても、自己消火性乃至難燃性に優れ、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における含有量が、1.5～2.5体積%であると該非水電解液は自己消火性を発現し、2.5体積%を超えると該非水電解液は難燃性を発現する。

[その他の部材]

前記第1から第4の形態において、前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーター、通常電池に使用されている公知の各部材などが好適に挙げられる。

前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

<非水電解液二次電池の容量>

前記非水電解液二次電池の容量としては、 LiCoO_2 を正極とした場合、充放電容量 (mAh/g) で、140～145 (mAh/g) が好ましく、143～145 (mAh/g) がより好ましい。

なお、前記充放電容量は、公知の測定方法、例えば、半開放型セルあるいは、密閉型コインセル (日刊工業新聞社発行、リチウムイオン2次電池、芳尾真幸参照) を用い、充放電試験を行い、充電電流 (mA)、時間 (t) 及び極材重量 (g) より、容量を求める方法によって測定することができる。

<非水電解液二次電池の形態>

前記非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、

ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。

前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

<非水電解液二次電池の性能>

前記第1の形態の非水電解液二次電池は、引火の危険性がなく、短絡時に破裂・発火等の危険性もないため安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成する。

前記第2の形態の非水電解液二次電池は、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性乃至難燃性、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れる。

前記第3の形態の非水電解液二次電池は、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性乃至難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、内部抵抗が低く、低温放電特性に優れる。

前記第4の形態の非水電解液二次電池は、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性、長期安定性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、容易に製造可能で、低温放電特性に優れる。

以下に実施例と比較例とを示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

<第1の形態について>

なお、溶液の引火点及び粘度は、自動引火測定器（MINIFLASH、GRABNER INSTRUMENTS社製）及び粘度測定計（R型粘度計M

odel RE500-SL、東機産業（株）製）を用い、前述の方法によって測定した。

（実施例 1）

〔電極の作製〕

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100 部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）10 部と、テフロンバインダー（結着樹脂）10 部とを添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、幅 $40\ \text{mm}$ の薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ $25\ \mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ $150\ \mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 $260\ \text{mm}$ であった。

〔非水電解液二次電池の作製〕

得られた円筒型電極を、単三型容器に収容し、ホスファゼン誘導体（鎖状 E O 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 及び $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^6$ が総て単結合であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び $\text{R}^5 \sim \text{R}^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物）、引火点 = 15.5°C 、 25°C における粘度 = $5.8\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ （cP））（1 ml）に LiPF_6 （リチウム塩）を $0.5\ \text{mol/kg}$ の濃度で溶解させた非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を 10 本作製した。

ここで得られた非水電解液二次電池について、 20°C において、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価法によって充放電サイクル性能を測定・評価することにより、電池特性の評価を行い、更に低温放電容量の測定によって低温放電特性を評価した。これらの結果及び非水電解液の粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ （cP））と引火点（ $^\circ\text{C}$ ）とを表 1 に示した。

—充放電サイクル性能の評価法—

上限電圧 4.5 V、下限電圧 3.0 V、放電電流 100 mA、充電電流 5.0 mA の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50 サイクル後の容量減少率を算出した。合計 3 本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

—低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）—

放電時の環境温度を、低温（−10℃、−20℃）とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価法」と同様の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20℃において測定した放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計 3 本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。結果を表 1 に示した。

$$\text{放電容量減少率} = 100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量 (20℃)}) \times 100 (\%)$$

(実施例 2)

実施例 1 の非水電解液二次電池の作製において、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³及び Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及び R⁵～R⁶が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））の代わりに、ホスファゼン誘導体（鎖状 MO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³及び Y⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³及び R⁵～R⁶が総てメトキシ基であり、Z が酸素である化合物））、引火点 = 15.0℃、25℃における粘度 = 4.8 mPa・s（cP））を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電極を作製し、非水電解液二次電池を作製し、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度（mPa・s（cP））と引火点（℃）とを表 1 に示した。

(実施例 3)

実施例 1 の非水電解液二次電池の作製において、非水電解液に、更に、エチレンカーボネート（非プロトン性有機溶媒、25℃における粘度=2.0 mPa・s (cP)）を30体積%（非水電解液における体積分率）となるように配合した以外は、実施例 1 と同様にして、電極を作製し、非水電解液二次電池を作製して、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度（mPa・s (cP)）と引火点（℃）とを表 1 に示した。

(実施例 4)

実施例 1 の非水電解液二次電池の作製において、非水電解液に、更に、 γ -ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒、25℃における粘度=1.9 mPa・s (cP)）を50体積%（非水電解液における体積分率）となるように配合した以外は、実施例 1 と同様にして、電極を作製し、非水電解液二次電池を作製して、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度（mPa・s (cP)）と引火点（℃）とを表 1 に示した。

(比較例 1)

実施例 1 の非水電解液二次電池の作製において、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、X が、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物）、引火点=155℃、25℃における粘度=5.8 mPa・s (cP)）の代わりに、エチレンカーボネート及び炭酸ジエチルの混合物（体積比：エチレンカーボネート／炭酸ジエチル=1／1）（引火点=39℃）（1ml）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電極を作製し、非水電解液二次電池を作製して、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度（mPa・s (cP)）と引火点（℃）とを表 1 に示した。

表 1

	粘度 (mPa·s)	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	50サイクル後の容量減少率(%)	引火点(°C)	低温放電特性の評価(50サイクル後の放電容量減少率)	
						放電時の温度: -10°C	放電時の温度: -20°C
実施例1	5.8	2.9	150	8	155(°C)	40%以下	70%以下
実施例2	4.8	2.9	140	5	150(°C)	40%以下	70%以下
実施例3	4.0	2.9	140	5	148(°C)	40%以下	70%以下
実施例4	3.0	2.8	140	4	101(°C)	40%以下	70%以下
比較例1	1.8	3.0	140	4	39(°C)	50%以上	85%以上

実施例1～4では、非水電解液の引火点が十分に高いため、本発明の前記第1の形態の非水電解液二次電池は、引火の危険性や短絡時の破裂・発火等の危険性がなく、安全性に優れることが明かである。特に、実施例3及び4においては、非水電解液の粘度が低いため、耐引火性のほか、非水電解液の導電性の点でも非常に優れていることが明かである。

<第2の形態について>

以下の各実施例等において、使用した非プロトン性有機溶媒は、その電位窓が用いたホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲のものであった。

(実施例5)

[非水電解液の調製]

γ -ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒、25℃における粘度=1.7 mPa·s (1.7 cP)）の80 mlに、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））（25℃における粘度=5.8 mPa·s (5.8 cP)、引火点=155℃）の20 mlを添加（20体積%）し、更にLiBF₄（リチウム塩）を0.5 mol/kgの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

得られた非水電解液について、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL 94 HB法をアレンジした方法に従い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定することにより前記自己消火性・難燃性を評価し、結果を表2に示した。

<難燃性の評価>

UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0 mlの各種電解液を染み込ませ、127 mm×12.7 mmの試験片を作製し、該試験片に着火し、着火した炎が、装置の25 mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

<自己消火性の評価>

UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0 mlの各種電解液を染み込ませ、127 mm×12.7 mmの試験片を作製し、該試験片に着火し、着火した炎が、25～100 mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

＜燃焼性の評価＞

該試験片に着火した炎が、100 mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

〔非水電解液二次電池の作製〕

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）10部と、テフロンバインダー（結着樹脂）10部とを添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μm 、幅40 mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25 μm のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25 μm のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150 μm のカーボンフィルム（負極材料）を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260 mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

－電位窓の測定－

前述のサイクリックボルタンメトリー装置を用い、前記測定条件下で用いたホスファゼン誘導体の電位窓の下限值及び上限値を測定した。結果を表2に示した。

－電池の安定性の評価－

ここで得られた非水電解液二次電池について、下記充放電容量の測定により、初期及び50サイクル充電・放電後の充放電容量（ mAh/g ）を測定し、該非水電解液二次電池の安定性を評価した。結果を表2に示した。

－充放電容量の測定－

重量既知の正極又は負極を用いて、20℃における充放電曲線を測定し、こ

の時の充電量又は放電量を、用いた正極又は負極の重量で除することにより求めた。結果を表2に示した。なお、用いた正極 (LiCoO_2) では、理論容量は 145 mAh/g であり、負極 (カーボンフィルム) では、 350 mAh/g であった。

—電気化学的安定性の評価—

正極側電位 5 V 、負極側電位 0 V にそれぞれ設定し、この電位で3時間通電した時の溶媒 (非水電解液) の分解の程度を、NMR、GC-MSで測定し、電気化学的安定性を評価した。結果を表2に示した。

—低温放電特性の評価 (低温放電容量の測定) —

上限電圧 4.5 V 、下限電圧 3.0 V 、放電電流 100 mA 、充電電流 50 mA の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は 20°C にて行い、放電は、低温 (-20°C 、 -10°C) にて行った。この時の低温における放電容量を、 20°C における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表2に示した。

$$\text{放電容量減少率} = 100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量} (20^\circ\text{C})) \times 100 (\%)$$

(実施例6)

実施例5の「非水電解液の調製」において、 γ -ブチロラク톤を 20 ml に代え、ホスファゼン誘導体の添加量を 80 ml (80 体積%) に代えた以外は、実施例5と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。また、実施例5と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。これらの結果を表2に示した。

(実施例7)

実施例6の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を、ホスファゼン誘導体 (鎖状EO型ホスファゼン誘導体 (前記一般式(1)において、 X が、前記一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び Y

$Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物)) におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素で置換 (フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量 = 12.4 重量%) した化合物に代えた以外は、実施例 6 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。また、実施例 6 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示した。

(実施例 8)

実施例 5 の「非水電解液の調製」において、 γ -ブチロラク톤の 80 ml をエチレンカーボネートの 97 ml に代え、ホスファゼン誘導体の添加量を 3 ml (3 体積%) に代え、 $LiBF_4$ (リチウム塩) を $LiPF_6$ に代えた以外は、実施例 5 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。また、実施例 5 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。これらの結果を表 2 に示した。

(比較例 2)

実施例 5 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体 (鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物)) を用いなかった外は、実施例 5 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。また、実施例 5 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、電位窓の測定・評価、電池の安定性の評価、電気化学的安定性の評価、低温放電特性の評価を行った。結果を表 2 に示した。

表 2

	電位窓(V)の評価		電池の安定性 (充放電容量(mAh/g)) の評価		低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電容量減少率)		自己消火性 ないし難燃性の 評価	電気化学的 安定性の評価
	下限値	上限値	初期充電 ・放電後	50サイクル充電 ・放電後	放電時の温度: -10℃	放電時の温度: -20℃		
実施例5	-0.5	+6.5	145	138	40%以下	70%以下	自己消火性	安定
実施例6	-0.5	+6.5	145	137	40%以下	70%以下	難燃性	安定
実施例7	0	+6.8	145	138	40%以下	70%以下	難燃性	安定
実施例8	-0.5	+6.5	145	138	40%以下	70%以下	難燃性	安定
比較例2	+0.3	+8.5	145	130	50%以上	85%以上	難燃性	不安定

実施例 5～8 では、非水電解液の自己消火性乃至難燃性が優れており、本発明の前記第 2 の形態の非水電解液二次電池は、長期安定性、耐劣化性、電気化学的安定性、低温放電特性にも優れていることが明かである。

<第 3 の形態について>

(実施例 9)

[非水電解液の調製]

γ -ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒、25℃における粘度 = 1.7 mPa·s (1.7 cP)）の 40 ml に、ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））（引火点 = 155℃）の 10 ml を添加（20 体積%）し、更に、LiBF₄（リチウム塩）を 0.5 モル/kg の濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 0.5 mol/l リチウム塩溶解液の導電率を、前述の測定方法で測定したところ、7.5 mS/cm であった。

得られた非水電解液について、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格の UL 94 HB 法をアレンジした方法に従い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定することにより前記自己消火性・難燃性を評価し、結果を表 3 に示した。

<難燃性の評価>

UL 試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに 1.0 ml の各種電解液を染み込ませ、12.7 mm × 12.7 mm の試験片を作製し、該試験片に着火し、着火した炎が、装置の 25 mm ラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

<自己消火性の評価>

UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0mlの各種電解液を染み込ませ、1.27mm×1.27mmの試験片を作製し、該試験片に着火し、着火した炎が、25~100mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

<燃焼性の評価>

該試験片に着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

[非水電解液二次電池の作製]

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 1.00部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）10部と、テフロンバインダー（結着樹脂）10部とを添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μm 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25 μm のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25 μm のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150 μm のカーボンフィルム（負極材料）を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

— 充放電容量の測定 —

得られた非水電解液二次電池について、下記充放電容量の測定方法と同様に、初期及び50サイクル充電・放電後の充放電容量（ mAh/g ）を測定した。結果を表3に示した。

— 充放電容量の測定方法 —

正極又は負極を用いて、20℃における充放電曲線を測定し、この時の充電

量又は放電量を、前記正極又は負極の重量で除することにより求めた。結果を表3に示した。なお、用いた正極 (LiCoO_2) では、理論容量は 145 mA h/g であり、負極 (カーボンフィルム) では、 350 mA h/g であった。

－内部抵抗の測定－

前述と同様にして非水電解液二次電池の内部抵抗を測定した。結果を表3に示した。

－低温放電特性の評価 (低温放電容量の測定) －

上限電圧 4.5 V 、下限電圧 3.0 V 、放電電流 100 mA 、充電電流 50 mA の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は 20°C にて行い、放電は、低温 (-20°C 、 -10°C) にて行った。この時の低温における放電容量を、 20°C における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表3に示した。

$$\text{放電容量減少率} = 100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量} (20^\circ\text{C})) \times 100 (\%)$$

(実施例10)

実施例9の「非水電解液の調製」において、 γ -ブチロラクトンを用いず、前記ホスファゼン誘導体 (鎖状EO型ホスファゼン誘導体 (鎖状EO型ホスファゼン誘導体 (前記一般式(1)において、Xが、前記一般式(3)で表される有機基(A)の構造であり、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 及び $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^6$ が総て単結合であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び $\text{R}^5 \sim \text{R}^6$ が総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物)) の含有量を、 50 ml に代えた以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 0.5 mol/l リチウム塩溶解液の導電率を、前述の測定条件下で測定したところ、 2.0 mS/cm であった。

また、実施例9と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量、内部抵抗、低温放電特性を測定・評価した。結果を表3に示した。

(実施例 1.1)

実施例 9 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を 10 ml 添加 (20 体積%) したことに代え、ホスファゼン誘導体 (鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物)) におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素で置換 (フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量 = 12.4 重量%) したホスファゼン誘導体を 60 体積% となるように添加した以外は、実施例 1 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 0.5 mol/l リチウム塩溶解液の導電率を、前述の測定条件下で測定したところ、4.5 mS/cm であった。

また、実施例 9 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量、内部抵抗、低温放電特性を測定した。結果を表 3 に示した。

(実施例 1.2)

実施例 9 の「非水電解液の調製」において、 γ -ブチロラク톤の 40 ml を、エチレンカーボネートの 48.5 ml に代え、ホスファゼン誘導体 (鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物)) の含有量を、1.5 ml (3 体積%) に代え、LiBF₄ (リチウム塩) を LiPF₆ (リチウム塩) に代えた以外は、実施例 9 と同様にして非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 0.5 mol/l リチウム塩溶解液の導電率を、前述の測定条件下で測定したところ、7.5 mS/cm であった。

また、実施例 9 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量、内部抵抗、低温放電特性を測定した。結果を表 3 に示した。

(比較例 3)

実施例 9 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状 E O 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））を用いず、 γ -ブチロラクトンの含有量を 5.0 ml に代えた以外は、実施例 9 と同様にして非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。また、実施例 9 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量、内部抵抗、低温放電特性を測定した。結果を表 3 に示した。

(比較例 4)

実施例 9 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状 E O 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））を、メトキシエトキシエトキシエトキシホスファゼン誘導体（鎖状 M E E E 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (1) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、 $Y^1 \sim Y^3$ 及び $Y^5 \sim Y^6$ が総て単結合であり、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^5 \sim R^6$ が総てメトキシエトキシエトキシエトキシエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））に代えた以外は、実施例 9 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。

なお、本比較例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 0.5 mol/l リチウム塩溶解液の導電率を、前述の測定方法で測定したところ、0.1 mS/cm であった。

また、実施例 9 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量、内

部抵抗、低温放電特性を測定した。結果を表3に示した。

表3

	ホスファゼン誘導体の導電率(0.5mol/lリチウム塩溶液) (mS/cm)	電池の充放電容量 (mAh/g)の測定		低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電容量減少率)		自己消火性 ないし難燃性の 評価	内部抵抗の 評価(Ω)
		初期充電 ・放電後	50サイクル充電 ・放電後	放電時の温度: -10°C	放電時の温度: -20°C		
実施例9	7.5	145	145	40%以下	70%以下	自己消火性あり	0.19
実施例10	2.0	145	140	40%以下	70%以下	難燃性あり	0.21
実施例11	4.5	145	142	40%以下	70%以下	難燃性あり	0.22
実施例12	7.5	145	145	40%以下	70%以下	難燃性あり	0.19
比較例3	0.1	145	143	50%以上	85%以上	難燃性	0.18
比較例4		—	—	—	—	難燃性あり	0.35

比較例4で、電池の充放電容量の測定、低温放電特性の評価においては、充放電不能であった。

実施例 9 ～ 12 では、非水電解液の自己消火性乃至難燃性が優れており、本発明の前記第 3 の形態の非水電解液二次電池は、充放電容量にも優れ、内部抵抗が低く、低温放電特性に優れることが明かである。

<第 4 の形態について>

(実施例 13)

[非水電解液の調製]

ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2））において、X が、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y⁵ が総て単結合であり、R¹～R⁵ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物、25℃における粘度 = 5.8 mPa・s（5.8 cP）、引火点 = 155℃、）の 50 ml に、LiPF₆（リチウム塩）を 0.5 モル/kg の濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、18.5 であった。

得られた非水電解液について、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格の UL 94 HB 法をアレンジした方法に従い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定することにより前記自己消火性・難燃性を評価し、結果を表 4 に示した。

<難燃性の評価>

UL 試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに 1.0 ml の各種電解液を染み込ませ、127 mm × 12.7 mm の試験片を作製し、該試験片に着火し、着火した炎が、装置の 25 mm ラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

<自己消火性の評価>

UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0mの各種電解液を染み込ませ、12.7mm×12.7mmの試験片を作製し、該試験片に着火し、着火した炎が、25~100mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

<燃焼性の評価>

該試験片に着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

[非水電解液二次電池の作製]

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）10部とテフロンバインダー（結着樹脂）10部とを添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μm 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25 μm のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25 μm のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150 μm のリチウム金属箔（負極材料）を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

—充放電容量の測定、長期安定性の評価—

ここで得られた非水電解液二次電池について、前述の「充放電容量の測定方法」と同様にして、20℃において、初期及び20サイクル充電・放電後の充放電容量（ mAh/g ）を測定し、長期安定性の評価とした。結果を表4に示した。

—低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）—

ここで得られた非水電解液二次電池について、上限電圧 4.5 V、下限電圧 3.0 V、放電電流 100 mA、充電電流 50 mA の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返した。この時、充電は 20℃ にて行い、放電は、低温（-20℃、-10℃）にて行った。この時の低温における放電容量を、20℃における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。結果を表 4 に示した。

$$\text{放電容量減少率} = 100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量 (20℃)}) \times 100 (\%)$$

(実施例 14)

実施例 13 の「非水電解液の調製」において、前記ホスファゼン誘導体（鎖状 EO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (2) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、Y¹～Y⁵ が総て単結合であり、R¹～R⁵ が総てエトキシ基であり、Z が酸素である化合物））を、ホスファゼン誘導体（鎖状 MO 型ホスファゼン誘導体（前記一般式 (2) において、X が、前記一般式 (3) で表される有機基 (A) の構造であり、Y¹～Y⁵ が総て単結合であり、R¹～R⁵ が総てメトキシ基であり、Z が酸素である化合物、25℃における粘度 = 4.8 mPa·s (4.8 cP)、引火点 = 150℃) に代えた以外は、実施例 13 と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の 25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、18.0 であった。

また、実施例 13 と同様にして非水電解液二次電池を調製し、充放電容量の測定を行って長期安定性を評価し、更に低温放電特性を評価した。結果を表 4 に示した。

(実施例 15)

実施例 13 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を、ホス

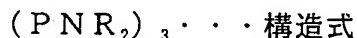
ファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y⁵が総て単結合であり、R¹～R⁵が総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））におけるエトキシ基中の水素元素をフッ素で置換（フッ素元素のホスファゼン誘導体における含有量＝12.4重量%）したホスファゼン誘導体（25℃における粘度＝11.4 mPa・s（11.4 cP）、引火点＝257℃、）に代えた以外は、実施例13と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。

なお、本実施例で用いた前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、39であった。

また、実施例13と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量の測定を行って長期安定性を評価し、更に低温放電特性を評価した。結果を表4に示した。

（比較例5及び6）

実施例13の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、Xが、前記一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y⁵が総て単結合であり、R¹～R⁵が総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物））を、ホスファゼン誘導体（環状MEE型ホスファゼン誘導体（下記構造式において、Rが総てメトキシエトキシエトキシ基である化合物、25℃における粘度＝59.6 mPa・s（59.6 cP）））に代えた以外は、実施例13と同様に非水電解液を調製し、自己消火性乃至難燃性の評価を行った。



また、実施例13と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量の測定を行って、長期安定性の評価、低温放電特性の評価を行ったところ、ホスファゼン誘導体の粘度が高過ぎて、導電率が低く、充放電容量の値も不十分で

あった。結果を表4（比較例5）に示した。

なお、本比較例で用いた前記ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率を、前述の測定装置を用いて、前述の条件により測定・算出したところ、10.0であった。

一方、得られた非水電解液に、ジエチルカーボネート（25℃における粘度： $0.75 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 0.75 cP ）を30体積%含有させ、非水電解液を作製した後、上記と同様にして非水電解液二次電池を作製し、充放電容量の測定により、長期安定性の評価を行ったところ、非水電解液の低粘度化により、優れた導電率・充放電容量の値を示した。また、これらの低温放電特性を評価した。結果を表4（比較例6）に示した。

表 4

	ホスファゼン誘導体の比誘電率	電池の充放電容量、(mAh/g)の測定		低温放電特性の評価 (50サイクル後の放電容量減少率)		自己消火性 ないし難燃性の 評価
		初期充電 ・放電後	20サイクル充電 ・放電後	放電時の温度: -10°C	放電時の温度: -20°C	
実施例13	18.5	145	143	40%以下	70%以下	難燃性
実施例14	18.0	145	143	40%以下	70%以下	難燃性
実施例15	39.0	145	140	40%以下	70%以下	難燃性
比較例5	10.0	93	55	40%以下	70%以下	難燃性
比較例6		145	140	40%以下	70%以下	自己消火性

産業上の利用可能性

前記第1の形態によると、引火の危険性がなく、短絡時に破裂・発火等の危険性もなく、安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が小さく、低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成した非水電解液電池を提供することができる。

前記第2の形態によると、電池として必要とされる長期安定性、安全性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、電気化学的安定性、低温放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

前記第3の形態によると、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性乃至難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、内部抵抗が低く、低温放電特性に優れる非水電解液二次電池を提供することができる。

前記第4の形態によると、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性、低温放電特性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより、長期安定性に優れ、容易に製造可能な非水電解液二次電池を提供することができる。

請求の範囲

1 リチウムイオン及び100℃以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、を有することを特徴とする非水電解液電池。

2 非水電解液の25℃における粘度が、10 mPa・s (cP) 以下である請求の範囲第1項に記載の非水電解液電池。

3 非水電解液が、非プロトン性有機溶媒を含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載の非水電解液電池。

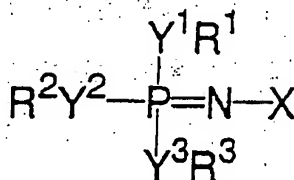
4 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物である請求の範囲第3項に記載の非水電解液電池。

5 環状エステル化合物が、エチレンカーボネート又はγ-ブチロラクトンを含む請求の範囲第4項に記載の非水電解液電池。

6 環状エステル化合物がエチレンカーボネートを含み、非水電解液がLiPF₆を含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が2.5体積%を超える請求の範囲第4項に記載の非水電解液電池。

7 ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)及び下記一般式(2)のいずれかで表される請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の非水電解液電池。

一般式(1)



但し、一般式(1)において、R¹、R²及びR³は、一価の置換基又はハロゲ

ン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²及びY³は、2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。

一般式(2)



但し、一般式(2)において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。
nは、3～15を表す。

8 支持塩、有機溶媒及びホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有し、

前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、かつ

前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池。

9 ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値0V以下で、上限値+5V以上の範囲である請求の範囲第8項に記載の非水電解液二次電池。

10 ホスファゼン誘導体が、(1)25℃における粘度が100mPa·s(100cP)以下であること、(2)引火点が100℃以上であること、及び、(3)分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有すること、の少なくとも1つを充たす請求の範囲第8項又は第9項に記載の非水電解液二次電池。

11 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒を含有する請求の範囲第8項から第10項のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

12 非プロトン性有機溶媒が、(1)環状エステル化合物又は鎖状エステル化合物を含有すること、及び、(2)25℃における粘度が100mPa·s(100cP)以下であること、の少なくともいずれかを充たす請求の範囲第11項に記載の非水電解液二次電池。

13 支持塩がLiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含

み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が1.5～2.5体積%である請求の範囲第8項から第11項のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

14 支持塩が LiPF_6 を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2.5体積%を超える請求の範囲第8項から第11項のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

15 支持塩及びリチウム塩溶解液(0.5mol/l)の導電率が2.0mS/cm以上であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

16 リチウム塩溶解液(0.5mol/l)の導電率が、4.0mS/cm以上であるホスファゼン誘導体を含有する請求の範囲第15項に記載の非水電解液二次電池。

17 支持塩が LiPF_6 を含み、非水電解液がエチレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体の非水電解液における含有量が1.5～2.5体積%である請求の範囲第15項又は第16項に記載の非水電解液二次電池。

18 支持塩が LiPF_6 を含み、非水電解液がエチレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体の非水電解液における含有量が2.5体積%を超える請求の範囲第15項又は第16項に記載の非水電解液二次電池。

19 支持塩及び25℃における比誘電率が15以上であり、かつ粘度が20mPa·s(20cP)以下であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

20 ホスファゼン誘導体の25℃における比誘電率が、30以上である請求の範囲第19項に記載の非水電解液二次電池。

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷. H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷. H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-30740, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 January, 2000 (28.01.00), Claim 1; Par. No. [0020]; example, etc. (Family: none)	1-20
EX	JP, 2000-21442, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims 1 to 3, etc. (Family: none)	1-20
X	JP, 11-191431, A (Sony Corporation), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0023] to [0037]; example, etc. (Family: none)	1-20
X	JP, 11-144757, A (Bridgestone Corporation), 28 May, 1999 (28.05.99), Claim 1; Par. Nos. [0021] to [0027]; example, etc. (Family: none)	1-20
X	JP, 6-13108, A (Bridgestone Corporation), 21 January, 1994 (21.01.94),	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2000 (16.10.00)

Date of mailing of the international search report
24 October, 2000 (24.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N .

PCT/JP00/05053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
	Claims 1 to 3; Par. Nos. [0014] to [0027]; example, etc. (Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05053

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 2000-30740, A, (株式会社豊田中央研究所), 28.1月.2000 (28.01.00)、請求項1、段落0020, 実施例など (ファミリーなし)	1-20
EX	JP, 2000-21442, A, (新神戸電機株式会社), 21.1月.2000 (21.01.00) 請求項1-3など (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.00

国際調査報告の発送日

24.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4X

9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-191431, A, (ソニー株式会社), 13. 7月. 1999 (13. 07. 99) 請求項 1 - 7、段落0023-0037、実施例など (ファミリーなし)	1 - 20
X	JP, 11-144757, A, (株式会社フジテレビジョン), 28. 5月. 1999 (28. 05. 99) 請求項 1、段落0021-0027、実施例など (ファミリーなし)	1 - 20
X	JP, 6-13108, A, (株式会社フジテレビジョン), 21. 1月. 1994 (21. 01. 94) 請求項 1 - 3、段落0014-0027、実施例など (ファミリーなし)	1 - 20

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 BRF-00170	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05053	国際出願日 (日.月.年) 28.07.00	優先日 (日.月.年) 29.07.99
出願人(氏名又は名称) 株式会社ブリヂストン		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は、☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。☐ 出願人が示したとおりである。


☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第III欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、引火・短絡時の破裂・発火等の危険がなく、長期安定性・安全性を維持し、内部抵抗が低く、低温放電特性、自己消火性乃至難燃性、高電圧・高放電容量等の諸特性に優れ、製造容易な非水電解液電池を提供するものである。本発明の非水電解液電池の非水電解質としては、リチウムイオン及び100℃以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含む第1の形態、支持塩、有機溶媒及びホスファゼン誘導体を含み、かつ、ホスファゼンの電位窓(下限値+0.5V以下、上限値+4.5V以上)の範囲よりも前記有機溶媒の電位窓のほうが広いものを用いる第2の形態、支持塩及びリチウム塩溶解液(0.5mol/l)の導電率が2.0mS/cm以上のものを用いる第3の形態、支持塩及び25℃における非誘電率が15以上であり、かつ粘度が20mPa/s(20cP)以下であるホスファゼンを含む第4の形態がある。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. H01M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. H01M10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 2000-30740, A, (株式会社豊田中央研究所)、28.1月.2000 (28.01.00)、請求項1、段落0020, 実施例など (ファミリーなし)	1-20
EX	JP, 2000-21442, A, (新神戸電機株式会社)、21.1月.2000 (21.01.00) 請求項1-3など (ファミリーなし)	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	16.10.00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びおて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
		4X 9445 

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-191431, A, (ソニー株式会社)、13. 7月. 1999 (13. 07. 99) 請求項 1 - 7、段落0023-0037、実施例など (ファミリーなし)	1 - 20
X	JP, 11-144757, A, (株式会社フジタ)、28. 5月. 1999 (28. 05. 99) 請求項 1、段落0021-0027、実施例など (ファミリーなし)	1 - 20
X	JP, 6-13108, A, (株式会社フジタ)、21. 1月. 1994 (21. 01. 94) 請求項 1 - 3、段落0014-0027、実施例など (ファミリーなし)	1 - 20

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

REC'D 05 OCT 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 BRF-00170	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05053	国際出願日 (日.月.年) 28.07.00	優先日 (日.月.年) 29.07.99
国際特許分類(IPC) Int.Cl. H01M10/40		
出願人(氏名又は名称) 株式会社ブリヂストン		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 5 ページである。

- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☒ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☒ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 23.02.01	国際予備審査報告を作成した日 02.10.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 植 前 充 司	4X 9445
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1993年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- | | | | | |
|---|---|------------|--------|-------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> 明細書 | 第 | 1, 2, 4-44 | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| 明細書 | 第 | | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 明細書 | 第 | 3, 3/1 | ページ、 | 06.06.01 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input checked="" type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | 2-5, 8-20 | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| 請求の範囲 | 第 | | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| 請求の範囲 | 第 | | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 請求の範囲 | 第 | 1, 6, 7 | 項、 | 06.06.01 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| 図面 | 第 | | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 図面 | 第 | | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

IV. 発明の単一性の欠如

1. 請求の範囲の減縮又は追加手数料の納付の求めに対して、出願人は、

- ☐ 請求の範囲を減縮した。
- ☒ 追加手数料を納付した。
- ☐ 追加手数料の納付と共に異議を申立てた。
- ☐ 請求の範囲の減縮も、追加手数料の納付もしなかった。

2 ☐ 国際予備審査機関は、次の理由により発明の単一性の要件を満たしていないと判断したが、PCT規則68.1の規定に従い、請求の範囲の減縮及び追加手数料の納付を出願人に求めないこととした。

3. 国際予備審査機関は、PCT規則13.1、13.2及び13.3に規定する発明の単一性を次のように判断する。

- ☐ 満足する。
- ☒ 以下の理由により満足しない。

06.06.01 付け手続補正書により、主たる発明（請求の範囲1及びその従属項）は特定のホスファゼン誘導体を特定量電解液に含有させることにより本願発明の目的を達成するものとなった。一方で、請求の範囲8及びその従属項は、特定のホスファゼン誘導体の種類は問わず、単に電位窓の幅だけで限定している。

してみれば、請求の範囲8及びその従属項においては、主たる発明のホスファゼン誘導体である必要はない。

してみれば、二つの発明は、一又は二以上の同一の又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係を有するとは認められない。

4. したがって、この国際予備審査報告書を作成するに際して、国際出願の次の部分を、国際予備審査の対象にした。

☒ すべての部分

☐ 請求の範囲 _____ に関する部分

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

有

請求の範囲 1-20

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲 1-20

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

有

請求の範囲 1-20

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

[文献一覧] 下記の文献は全て国際調査報告であげた文献である

- ・文献1…JP, 11-144757, A, (株式会社ブリヂストン), 28.5月. 1999 (28.05.99)
(ファミリーなし)
- ・文献2…JP, 6-13108, A, (株式会社ブリヂストン), 21.1月. 1994 (21.01.94)
(ファミリーなし)
- ・文献3…JP, 11-191431, A, (ソニー株式会社), 13.7月. 1999 (13.07.99)
(ファミリーなし)

[備考]

・請求の範囲第1項-第7項は、上記文献1, 2より新規性を有しない。文献1, 2にはそれぞれ、特定のホスファゼン誘導体を電解液を用いること、ホスファゼン誘導体の粘度、他の電解液溶媒と混合すること及びその際の割合、溶質の種類等の点に至るまで、本願発明において示されている条件を満たしているものが記載されている(特に実施例の記載に注意。請求の範囲第7項の有機基の条件を満たす例が記載されている)。

・請求の範囲第8項-第20項は、上記文献1, 2より新規性を有しない。文献1, 2には、記載上、引火点、電位窓、導電率、比誘電率の各条件についての記載はないものの、具体的な化合物群として、詳細な説明において本願発明の条件を満たしうるものとして列記されている化合物群と同じものが記載されていることから、文献1, 2に記載されている化合物も、測定すれば、本願発明の各特性の条件を満たすものと認められる。

・請求の範囲第1-7項は、上記文献3により新規性を有しない。文献3には、特定のホスファゼン誘導体を電解液に用いること、他の電解液溶媒と混合すること及びその際の割合、溶質の種類等の点に至るまで、本願発明において示されている条件を満たしているものが記載されている。また、文献3には、粘度が記載されていないが、本願発明と文献3に記載されたホスファゼンはともに同じものと認められるから、測定すれば当然満たすものと認められる。

・請求の範囲第8項、第9項、第11項-第20項は、上記文献3より新規性を有しない。文献3には、記載上、粘度、引火点、電位窓、導電率、比誘電率の各条件についての記載はないものの、具体的な化合物群として、詳細な説明において本願発明の条件を満たしうるものとして列記されている化合物群と同じものが記載されていることから、文献3に記載されている化合物も、測定すれば、本願発明の各特性の条件を満たすものと認められる。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 2000-21442, A (EX, ファミリーなし)	(21. 01. 00)	(30. 06. 98)	
JP, 2000-30740, A (EX, ファミリーなし)	(28. 01. 00)	(15. 07. 98)	
JP, 2001-23687, A (EX, ファミリーなし)	(26. 01. 01)	(09. 07. 99)	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

ことにある。

本発明の第3の目的は、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、内部抵抗が低く、低温放電特性に優れる非水電解液二次電池を提供することにある。

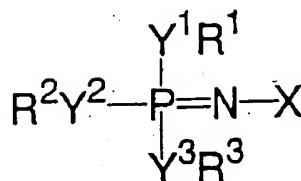
本発明の第4の目的は、電池として必要とされる電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性、低温放電特性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、更に溶媒としてホスファゼン誘導体のみを用いることにより、長期安定性に優れ、容易に製造可能な非水電解液二次電池を提供することにある。

発明の開示

前記第1の目的を達成するための本発明の非水電解液電池の第一の形態は、リチウムイオン及び2.5体積%を超える含有量の100℃以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、を有する非水電解液電池であって、

前記 ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)及び下記一般式(2)のいずれかで表される非水電解液電池である。

一般式(1)



但し、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、一価の置換基又はハロ

ゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²及びY³は、2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。

一般式(2)



但し、一般式(2)において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

前記第2の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第二の形態は、支持塩、有機溶媒及びホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極とを有し、前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値+0.5V以下で、上限値+4.5V以上の範囲であり、かつ前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲である。

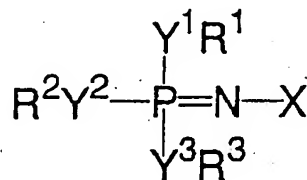
前記第3の目的を達成するための本発明の非水電解液二次電池の第三の形態は、支持塩及びリチウム塩溶解液(0.5mol/l)の導電率が2.0mS/cm以上であるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極とを有する。

請 求 の 範 囲

1 (補正後) リチウムイオン及び2.5体積%を超える含有量の10℃以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含む非水電解液と、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、を有する非水電解液電池であって、

前記 ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)及び下記一般式(2)のいずれかで表されることを特徴とする非水電解液電池。

一般式(1)



但し、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。

一般式(2)



但し、一般式(2)において、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は、3～1.5を表す。

2 非水電解液の25℃における粘度が、10 mPa・s(cP)以下である請求の範囲第1項に記載の非水電解液電池。

3 非水電解液が、非プロトン性有機溶媒を含む請求の範囲第1項

又は第 2 項に記載の非水電解液電池。

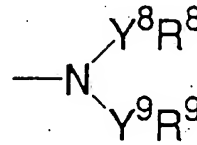
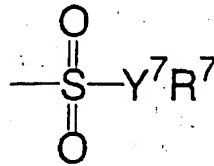
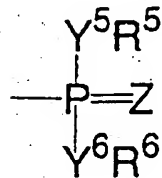
4 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物である請求の範囲第 3 項に記載の非水電解液電池。

5 環状エステル化合物が、エチレンカーボネート又は γ -ブチロラクトンを含む請求の範囲第 4 項に記載の非水電解液電池。

6 (補正後) 環状エステル化合物がエチレンカーボネートを含み、非水電解液が LiPF_6 を含む請求の範囲第 4 項に記載の非水電解液電池。

7 (補正後) 前記一般式 (1) において、X が、下記一般式 (3) の有機基 (A) の構造である請求の範囲第 1 項に記載の非水電解液電池。

一般式 (3)



有機基 (A) 有機基 (B) 有機基 (C)

但し、前記一般式 (3) において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ は、2 価の連結基、2 価の元素又は単結合を表し、Z は 2 価の基又は 2 価の元素を表す。

8 支持塩、有機溶媒及びホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有し、

前記ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値 + 0.5 V 以下で、上限値 + 4.5 V 以上の範囲であり、かつ

前記有機溶媒の電位窓が、前記ホスファゼン誘導体の電位窓より広い範囲であることを特徴とする非水電解液二次電池。

9 ホスファゼン誘導体の電位窓が、下限値 0 V 以下で、上限値 + 5 V 以上の範囲である請求の範囲第 8 項に記載の非水電解液二次電池。

10 ホスファゼン誘導体が、(1) 25℃における粘度が100 mPa · s (100 cP) 以下であること、(2) 引火点が100℃以上であること、及び、(3) 分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有すること、の少なくとも1つを充たす請求の範囲第8項又は第9項に記載の非水電解液二次電池。

11 有機溶媒が、非プロトン性有機溶媒を含有する請求の範囲第8項から第10項のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

12 非プロトン性有機溶媒が、(1) 環状エステル化合物又は鎖状エステル化合物を含有すること、及び、(2) 25℃における粘度が100 mPa · s (100 cP) 以下であること、の少なくともいずれかを充たす請求の範囲第11項に記載の非水電解液二次電池。

13 支持塩がLiPF₆を含み、有機溶媒がエチレンカーボネートを含

TENT COOPERATION TRE. /

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 05 April 2001 (05.04.01)	
International application No. PCT/JP00/05053	Applicant's or agent's file reference BRF-00170
International filing date (day/month/year) 28 July 2000 (28.07.00)	Priority date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)
Applicant OTSUKI, Masashi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 23 February 2001 (23.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer R. Forax
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT APPLICATION**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re the Application of

Masashi OTSUKI, Shigeki ENDO,
Takao OGINO

Attn: PCT Branch

Application No. US National Stage of PCT/JP00/05053

Filed: January 25, 2002

Docket No.: 111788

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

**TRANSLATION OF THE ANNEXES TO THE
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a translation of the annexes to the International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/409). The attached translated material replaces page 5 of the specification and pages 72-74 of the claims.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/zmc

Date: January 25, 2002

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**

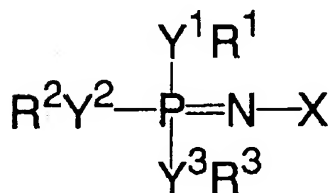
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

CLAIMS

1. (Amended) A non-aqueous electrolyte cell comprising a non-aqueous electrolyte that contains lithium ions and more than 2.5 % by volume of a phosphagen derivative having a flash point of not lower than 100°C, and a positive electrode, and a negative electrode capable of absorbing and releasing lithium;

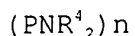
wherein the phosphagen derivative is represented by any of the following general formula (1) or (2):

Formula (1)



wherein R¹, R² and R³ each represents a monovalent substituent or a halogen element; X represents an organic group containing at least one element selected from carbon, silicon, germanium, tin, nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, oxygen, sulfur, selenium, tellurium and polonium; and Y¹, Y² and Y³ each represents a divalent linking group, a divalent element or a single bond,

Formula (2)



wherein R⁴ represents a monovalent substituent, or a halogen

element; and n falls between 3 and 15.

2. The non-aqueous electrolyte cell as claimed in claim 1, wherein the viscosity at 25°C of the non-aqueous electrolyte is at most 10 mPa·s (cP).

3. The non-aqueous electrolyte cell as claimed in claim 1 or 2, wherein the non-aqueous electrolyte contains an aprotic organic solvent.

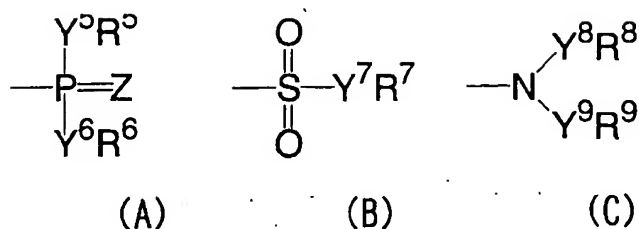
4. The non-aqueous electrolyte cell as claimed in claim 3, wherein the aprotic organic solvent is a cyclic ester compound.

5. The non-aqueous electrolyte cell as claimed in claim 4, wherein the cyclic ester compound contains ethylene carbonate or γ -butyrolactone.

6. (Amended) The non-aqueous electrolyte cell as claimed in claim 4, wherein the cyclic ester compound contains ethylene carbonate, and the non-aqueous electrolyte contains LiPF_6 .

7. (Amended) The non-aqueous electrolyte cell as claimed in claim 1, wherein X in formula (1) is an organic group (A) of the following general formula (3):

Formula (3)



wherein R⁵ to R⁹ each represents a monovalent substituent or a halogen element; Y⁵ to Y⁹ each represent a divalent linking group, a divalent element or a single bond; and Z represents a divalent group or a divalent element.

8. A non-aqueous electrolyte secondary cell comprising a non-aqueous electrolyte that contains a supporting salt, an organic solvent and a phosphagen derivative, and a positive electrode, and a negative electrode;

wherein the potential window of the phosphagen derivative is such that its lowermost limit is at most +0.5 V and its uppermost limit is at least +4.5 V, and

the potential window of the organic solvent is wider than that of the phosphagen derivative.

9. The non-aqueous electrolyte secondary cell as claimed in claim 8, wherein the potential window of the phosphagen derivative is such that its lowermost limit is at most 0 V and its uppermost limit is at least +5 V.

10. The non-aqueous electrolyte secondary cell as claimed in claim 8 or 9, wherein the phosphagen derivative

satisfies at least one of the requirements that (1) its viscosity at 25°C is at most 100 mPa·s (100 cP), (2) its flash point is not lower than 100°C, and (3) its molecular structure has a halogen-containing substituent.

11. The non-aqueous electrolyte secondary cell as claimed in any of claims 8 to 10, wherein the organic solvent contains an aprotic organic solvent.

12. The non-aqueous electrolyte secondary cell as claimed in claim 11, wherein the aprotic organic solvent satisfies at least one of the requirements that (1) it contains any of cyclic ester compounds or linear ester compounds, and (2) its viscosity at 25°C is at most 100 mPa·s (100 cP).

13. The non-aqueous electrolyte secondary cell as

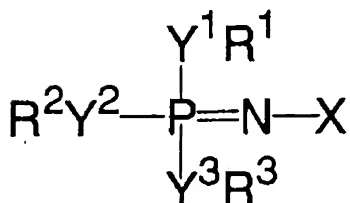
retardancy; has excellent resistance to deterioration and discharge properties at low temperatures; has therein a non-aqueous electrolyte having low interfacial resistance; and has excellent long-term stability since only a phosphate derivative is used as the solvent in the electrolyte; and is easy to fabricate.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The first aspect of the non-aqueous electrolyte cell of the invention that attains the first object as above comprises a non-aqueous electrolyte that contains lithium ions and more than 2.5 % by volume of a phosphagen derivative having a flash point of not lower than 100°C, and a positive electrode, and a negative electrode capable of absorbing and releasing lithium;

wherein the phosphagen derivative is represented by any of the following general formula (1) or (2):

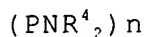
Formula (1)



wherein R¹, R² and R³ each represents a monovalent substituent or a halogen element; X represents an organic group containing at least one element selected from carbon, silicon, germanium,

tin, nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, oxygen, sulfur, selenium, tellurium and polonium; and Y¹, Y² and Y³ each represent a divalent linking group, a divalent element or a single bond,

Formula (2)



wherein R⁴ represents a monovalent substituent, or a halogen element; and n falls between 3 and 15.

The second aspect of the non-aqueous electrolyte secondary cell of the invention that attains the second object as above comprises a non-aqueous electrolyte that contains a supporting salt, an organic solvent and a phosphagen derivative, and a positive electrode, and a negative electrode; in which the potential window of the phosphagen derivative is such that its lowermost limit is +0.5 V or lower and its uppermost limit is +4.5 V or higher, and the potential window of the organic solvent is broader than that of the phosphagen derivative.

The third aspect of the non-aqueous electrolyte

37
Translation
10/048054

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BRF-00170	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05053	International filing date (day/month/year) 28 July 2000 (28.07.00)	Priority date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 10/40		
Applicant BRIDGESTONE CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input checked="" type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
MAY 01 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 23 February 2001 (23.02.01)	Date of completion of this report 02 October 2001 (02.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05053

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1,2,4-44, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 3,3/1, filed with the letter of 06 June 2001 (06.06.2001)
- ☒ the claims:
pages 2-5,8-20, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1,6,7, filed with the letter of 06 June 2001 (06.06.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05053

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☒ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See supplemental sheet for continuation of Box IV. 3.

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV. 3.

As a result of amendments dated 06.06.01, the main invention (Claim 1 and claims dependent thereupon) achieves the purpose of the invention of the present application by including a specified phosphazene derivative in a specified amount of electrolyte. Meanwhile, Claim 8 and claims dependent thereupon merely limit the range of a potential window, without making distinctions as to the type of specified phosphazene derivative.

Thus, the main invention of a phosphazene derivative is not required in Claim 8 or claims dependent thereupon.

Therefore, these two inventions are not recognized as having a technical relationship involving one or more of the same or corresponding technical features.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/05053

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-20	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The following documents were all cited in the international search report.

Document 1: JP, 11-144757, A (Bridgestone Corp.), 28 May 1999 (28.05.99) (Family: none)

Document 2: JP, 6-13108, A (Bridgestone Corp.), 21 January 1994 (21.01.94) (Family: none)

Document 3: JP, 11-191431, A (Sony Corp.), 13 July 1999 (13.07.99) (Family: none)

Comments

Claims 1 to 7 are not novel in the light of above Documents 1 and 2. Documents 1 and 2 each disclose inventions which meet conditions shown in the present application, including the use of a specified phosphazene derivative as an electrolyte, a viscosity for the phosphazene derivative, the mixing of a phosphazene derivative with another electrolyte solvent and ratios in such a case, and various types of solute. (See especially disclosures in the embodiments; an embodiment which fulfills the conditions for an organic group described in Claim 7 is disclosed.)

Claims 8 to 20 are not novel in the light of above Documents 1 and 2. Documents 1 and 2 do not specifically

disclose conditions pertaining to flash point, potential window, conductivity, or relative permittivity, but they do disclose, as a specific compound group, compounds which are the same as the compound group described in the detailed description as fulfilling the conditions of the present application. Therefore, the compounds disclosed in Documents 1 and 2 would, if measured, fulfill the conditions for each attribute described in the present application.

Claims 1 to 7 are not novel in the light of above Document 3. Document 3 discloses inventions which meet conditions shown in the present application, including the use of a specified phosphazene derivative as an electrolyte, the mixing of a phosphazene derivative with another electrolyte solvent and ratios in such a case, and various types of solute. Moreover, Document 3 does not disclose viscosity, but because the phosphazene described in the present application and disclosed in Document 3 are the same, the phosphazene disclosed in Document 3 would, if measured, naturally fulfill the conditions for viscosity described in the present application.

Claims 8, 9, and 11 to 20 are not novel in the light of above Document 3. Document 3 does not specifically disclose conditions pertaining to viscosity, flash point, potential window, conductivity, or relative permittivity, but it does disclose, as a specific compound group, compounds which are the same as the compound group described in the detailed description as fulfilling the conditions of the present application. Therefore, the compounds disclosed in Document 3 would, if measured, fulfill the conditions for each attribute described in the present application.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05053

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP,2000-21442,A (EX,Family : none)	21 January 2000 (21.01.2000)	30 June 1998 (30.06.1998)	
JP,2000-30740,A (EX,Family : none)	28 January 2000 (28.01.2000)	15 July 1998 (15.07.1998)	
JP,2001-23687,A (EX,Family : none)	26 January 2000 (26.01.2000)	09 July 1999 (09.07.1999)	

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>
---------------------------------------	--	--

PCT REQUEST

BRF-00170

Original (for SUBMISSION) - printed on 25.01.2002 11:56:11 AM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	Japanese Patent Office (RO/JP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	BRF-00170
I	Title of invention	NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	BRIDGESTONE CORPORATION
II-5	Address:	10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku, Tokyo 104-0031 Japan
II-6	State of nationality	JP
II-7	State of residence	JP
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	OTSUKI, Masashi
III-1-5	Address:	c/o BRIDGESTONE CORPORATION 10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku, Tokyo 104-0031 Japan
III-1-6	State of nationality	JP
III-1-7	State of residence	JP

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 25.01.2002 11:56:11 AM

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	ENDO, Shigeki
III-2-5	Address:	c/o BRIDGESTONE CORPORATION 10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku, Tokyo 104-0031 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	OGINO, Takao
III-3-5	Address:	c/o BRIDGESTONE CORPORATION 10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku, Tokyo 104-0031 Japan
III-3-6	State of nationality	JP
III-3-7	State of residence	JP
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	NAKAJIMA, Jun
IV-1-2	Address:	TAIYO, NAKAJIMA & KATO Seventh Floor, HK-Shinjuku Bldg., 3-17, Shinjuku 4-chome Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022 Japan
IV-1-3	Telephone No.	03-3357-5171
IV-1-4	Facsimile No.	03-3357-5180
IV-1-5	e-mail	staff@taiyo-nk.co.jp
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	KATO, Kazuyoshi; NISHIMOTO, Katsuichi
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT

PCT REQUEST

BRF-00170

Original (for SUBMISSION) - printed on 25.01.2002 11:56:11 AM

V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	KR US
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	29 July 1999 (29.07.1999)
VI-1-2	Number	11-214814
VI-1-3	Country	JP
VI-2	Priority claim of earlier national application	
VI-2-1	Filing date	25 November 1999 (25.11.1999)
VI-2-2	Number	11-334957
VI-2-3	Country	JP
VI-3	Priority claim of earlier national application	
VI-3-1	Filing date	25 November 1999 (25.11.1999)
VI-3-2	Number	11-334958
VI-3-3	Country	JP
VI-4	Priority claim of earlier national application	
VI-4-1	Filing date	25 November 1999 (25.11.1999)
VI-4-2	Number	11-334959
VI-4-3	Country	JP
VI-5	Priority claim of earlier national application	
VI-5-1	Filing date	26 April 2000 (26.04.2000)
VI-5-2	Number	2000-126566
VI-5-3	Country	JP
VI-6	Priority claim of earlier national application	
VI-6-1	Filing date	27 April 2000 (27.04.2000)
VI-6-2	Number	2000-128240
VI-6-3	Country	JP

PCT REQUEST

BRF-00170

Original (for SUBMISSION) - printed on 25.01.2002 11:56:11 AM

VI-7	Priority claim of earlier national application		
VI-7-1	Filing date	27 April 2000 (27.04.2000)	
VI-7-2	Number	2000-128241	
VI-7-3	Country	JP	
VI-8	Priority claim of earlier national application		
VI-8-1	Filing date	27 April 2000 (27.04.2000)	
VI-8-2	Number	2000-128242	
VI-8-3	Country	JP	
VI-9	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1, VI-2, VI-3, VI-4, VI-5, VI-6, VI-7, VI-8	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	5	-
VIII-2	Description	44	-
VIII-3	Claims	3	-
VIII-4	Abstract	1	-
VIII-5	Drawings	0	-
VIII-7	TOTAL	53	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese	
IX	Signature of applicant or agent		
IX-1	Name (LAST, First)		
IX-2	Capacity		

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	

PCT REQUEST

BRF-00170

Original (for SUBMISSION) - printed on 25.01.2002 11:56:11 AM

10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--